

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009326227 **Image available**

WPI Acc No: 1993-019690/199303

XRAM Acc No: C93-008902

XRPX Acc No: N93-015113

Toner for developing electrostatic images - contains surface treated hydrophobic titanium oxide particles which give toner stable charging characteristics under varying conditions

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: FUJITA R; OKADO K; TAKIGUCHI T; OKADA K

Number of Countries: 006 Number of Patents: 012

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 523654 | A1 | 19930120 | EP 92112065 | A | 19920715 | 199303 B |
| JP 5019528 | A | 19930129 | JP 91199903 | A | 19910716 | 199309 |
| JP 5034984 | A | 19930212 | JP 91211340 | A | 19910730 | 199311 |
| JP 5188633 | A | 19930730 | JP 92189491 | A | 19920716 | 199335 |
| JP 6011886 | A | 19940121 | JP 92191415 | A | 19920626 | 199408 |
| US 5604071 | A | 19970218 | US 92913018 | A | 19920714 | 199713 |
| | | | US 95393041 | A | 19950223 | |
| EP 523654 | B1 | 19970305 | EP 92112065 | A | 19920715 | 199714 |
| DE 69217755 | E | 19970410 | DE 617755 | A | 19920715 | 199720 |
| | | | EP 92112065 | A | 19920715 | |
| JP 2675950 | B2 | 19971112 | JP 92189491 | A | 19920716 | 199750 |
| JP 2805417 | B2 | 19980930 | JP 92191415 | A | 19920626 | 199844 |
| JP 3044410 | B2 | 20000522 | JP 91199903 | A | 19910716 | 200029 |
| JP 3168346 | B2 | 20010521 | JP 91211340 | A | 19910730 | 200130 |

Priority Applications (No Type Date): JP 92191415 A 19920626; JP 91199903 A 19910716; JP 91211340 A 19910730; JP 91213053 A 19910731

Cited Patents: DE 3711922; EP 237038; FR 2537987; US 4061503; US 4943506

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|-----------|----|---|----|--------------|--|
| EP 523654 | A1 | E | 33 | G03G-009/097 | |
|-----------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT

| | | | | | |
|------------|---|--|---|-------------|--|
| JP 5019528 | A | | 8 | G03G-009/08 | |
|------------|---|--|---|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|--------------|--|
| JP 5034984 | A | | 10 | G03G-009/097 | |
|------------|---|--|----|--------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|-------------|--|
| JP 5188633 | A | | 14 | G03G-009/08 | |
|------------|---|--|----|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|-------------|--|
| JP 6011886 | A | | 11 | G03G-009/08 | |
|------------|---|--|----|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|----|-------------|---------------------------------|
| US 5604071 | A | | 19 | G03G-009/08 | Cont of application US 92913018 |
|------------|---|--|----|-------------|---------------------------------|

| | | | | | |
|-----------|----|---|----|--------------|--|
| EP 523654 | B1 | E | 38 | G03G-009/097 | |
|-----------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT

| | | | | | |
|-------------|---|--|--|--------------|---------------------------|
| DE 69217755 | E | | | G03G-009/097 | Based on patent EP 523654 |
|-------------|---|--|--|--------------|---------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|--|----|-------------|----------------------------------|
| JP 2675950 | B2 | | 13 | G03G-009/08 | Previous Publ. patent JP 5188633 |
|------------|----|--|----|-------------|----------------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|--|----|-------------|----------------------------------|
| JP 2805417 | B2 | | 11 | G03G-009/08 | Previous Publ. patent JP 6011886 |
|------------|----|--|----|-------------|----------------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|
| JP 3044410 | B2 | | 8 | G03G-009/08 | Previous Publ. patent JP 5019528 |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|
| JP 3168346 | B2 | | 9 | G03G-009/08 | Previous Publ. patent JP 5034984 |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|

Abstract (Basic): EP 523654 A

A toner for developing electrostatic images contains (i) resin particles contg. colourant, and (ii) fine titanium oxide powder which has been made hydrophobic by treatment in an aq. medium. The powder has an average particle dia. of 0.001-0.2 microns and a hydrophobicity of 20-80%.

USE/ADVANTAGE - The toner is used in electrophotography, electrostatic recording and electrostatic printing. The toner has a stable triboelectric chargeability in varying temp. and humidity conditions, and gives fog-free sharp images. The toner has a superior running ability.

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): EP 523654 B

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-containing resin particles and a fine titanium oxide powder having been made hydrophobic in an aqueous medium; the fine titanium oxide powder having a volume average particle diameter of from 0.001 micron m to 0.2 micron m and a hydrophobicity from 20% to 80%.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5604071 A

A toner for developing an electrostatic image, comprising colourant-contg. resin particles and a hydrophobic fine titanium oxide powder, the hydrophobic fine titanium oxide powder having an average particle dia. of from 0.001 μ m to 0.2 μ m, a hydrophobicity of from 20% to 80% and a light transmittance of not less than 40% to light with a wavelength of 400 nm when the hydrophobic fine titanium oxide powder is dispersed in an ethanol solvent in a concentration of 1% by wt., where the colourant-contg. resin particles contain a binder resin, a colourant and a negative charge control agent, and the hydrophobic fine titanium oxide powder having been obtd. by dispersing hydrophilic fine titanium oxide powder in an aqueous medium comprised mainly of water to provide prim. particles and then adding a coupling agent to the aqueous medium to make the dispersed particles hydrophobic in the aqueous medium and prevent coalescence.

Dwg.1/2

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; SURFACE; TREAT; HYDROPHOBIC; TITANIUM; OXIDE; PARTICLE; TONER; STABILISED; CHARGE; CHARACTERISTIC; VARY; CONDITION

Derwent Class: A89; E11; E32; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): C09C-001/36; G03G-009/087; G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; E05-E; E35-K01; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0037 0038 0231 0495 0502 0530 0537 1288 1306 1315 1384
1405 1428 1479 2150 2326 2332 2430 2437 2440 2482 2499 2504 2511 2541
2542 2556 2564 2588 2651 2726 2728 2729 2806 2808 3013 3034 3152 3181
3251

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 04- 05- 051 074 075 076 077 081 082 104 106 107 143 146 155
157 163 168 169 229 239 27& 344 368 38- 386 392 393 394 397 431 436
443 445 466 47& 472 475 477 479 50& 512 516 517 53& 532 533 535 575
59& 592 593 609 658 659 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
M903 M904 M910 Q348 R036 R01966-M

02 B414 B514 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B751 B831 C017 G010
G100 H401 H481 H713 H721 H722 H723 J011 J271 M210 M211 M212 M213
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M250 M262 M272 M281 M282 M283 M313 M320 M321 M332 M342 M361 M391
M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M782 M903 M904 Q348 R036
9303-B0401-M

03 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M416
M620 M630 M782 M903 M904 Q348 R036 9303-B0402-M

Derwent Registry Numbers: 1966-U

Specific Compound Numbers: R01966-M

Generic Compound Numbers: 9303-B0401-M; 9303-B0402-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-11886

(43) 公開日 平成6年(1994)1月21日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|----------------|
| G 0 3 G 9/08 | | | G 0 3 G 9/08 | 3 7 4 3 7 1 |

審査請求 未請求 請求項の数6(全11頁)

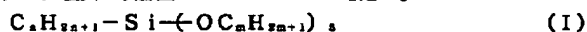
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平4-191415 | (71) 出願人 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)6月26日 | (72) 発明者 | ▼瀧▲口 剛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岡戸 謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 藤田 亮一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 豊田 善雄 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【目的】 帯電の安定性に優れ、流動性が改善されたトナーを提供することにある。

【構成】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5~10*



。(n=4~12, m=1~3) により、酸性又は塩基性雰囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴と

* μmのトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式(I)で表わされるカップリング剤

【化9】

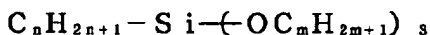
するトナーである。

1

2

【特許請求の範囲】

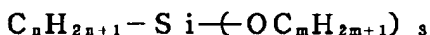
【請求項1】 酸化チタンを含有する重量平均粒径5～10μmトナーであって、酸化チタンが、水系中でシリ*



(n=4～12, m=1～3)により、酸性又は塩基性雰囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴とするトナー。

【請求項2】 前記シリコンオイル又はシリコンワニスの処理量が、酸化チタン100重量部に対して0.1～10重量部であり、前記カップリング剤の処理量が、酸化チタン100重量部に対して5～30重量部であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

※



(n=4～12, m=1～3)を水系中で加水分解しながら処理された、平均粒径0.01～0.2μm、疎水化度40～80%の酸化チタンであることを特徴とするトナー。

【請求項5】 前記カップリング剤の処理量が、酸化チタン100重量部に対して1～50重量部であることを特徴とする請求項4に記載のトナー。

【請求項6】 前記酸化チタンが、400nmにおける光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項4に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するためのトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られてい

*コンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式(I)で表わされるカップリング剤

【化1】

(I)

※【請求項3】 前記酸化チタンが、平均粒径0.01～0.2μm、疎水化度が40～80%、400nmにおける光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 酸化チタンを含有するトナーであって、酸化チタンが、下記一般式(I)で表わされるカップリング剤

【化2】

(I)

る。

【0006】これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、又磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】紙などの最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】又トナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol.22, No.1(1983)や「電子写真学会誌」Vol.25, No.1, P52(1986)のごとく色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように実物と直に対比されることはなく、又、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】その方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工

3

程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】一般に現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或はトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、更には母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0015】例えば帯電性微粒子のごとき帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、又特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】更に上記のごとき帯電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力あるいは、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、又トナー粒子に未付着で添加剤同士が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となってくる。この様な場合、トナーの性能に影響が出て来る。例えば、摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、又カブリの多い画像となる。

【0017】或は連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量が変化し初期時の画像品質を保持することが出来ない、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、又実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、又粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。又この様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述のごとく現像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ない

4

ど、帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0019】更に近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】又、カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】又、特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温温度の影響を受け易く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷現像用のトナーを提供することにある。

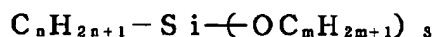
【0024】すなわち本発明の目的は温温度等の環境に左右されにくく、流動性が改善され、つねに安定した摩擦帯電性を有する静電荷現像用のトナーを提供することにある。

【0025】本発明の更なる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れた静電荷現像用のトナーを提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、酸化チタンを含有する重量平均粒径5～10μmトナーであ

って、酸化チタンが、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで表面処理された後、下記一般式(I)で表わされるカップリング剤



($n=4\sim 12$, $m=1\sim 3$)により、酸性又は塩基性雰囲気下の気相中で処理されたものであることを特徴とするトナーである(発明1)。

【0028】更に、本発明は、酸化チタンを含有するトナーであって、酸化チタンが、上記一般式(I)で表わされるカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理された、平均粒径0.01~0.2 μm 、疎水化度40~80%の酸化チタンであることを特徴とするトナーである(発明2)。

【0029】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として、特開昭59-52255号公報にアルキルトリアルコキシシランで気相処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加により確かに電子写真諸特性は向上しているものの、酸化チタンの表面活性は元来小さく処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったり、必ずしもフルカラートナーに適用した場合満足のいくものではなかった。

【0030】本発明者等は、トナーの帯電性の安定化および流動性の向上について鋭意検討した結果、上述の如き処理の施された酸化チタンが、均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合一もないことを見出し、その酸化チタンを含有したトナーが帯電の安定性、流動性付与の点で

*【0027】
【化3】

(I)

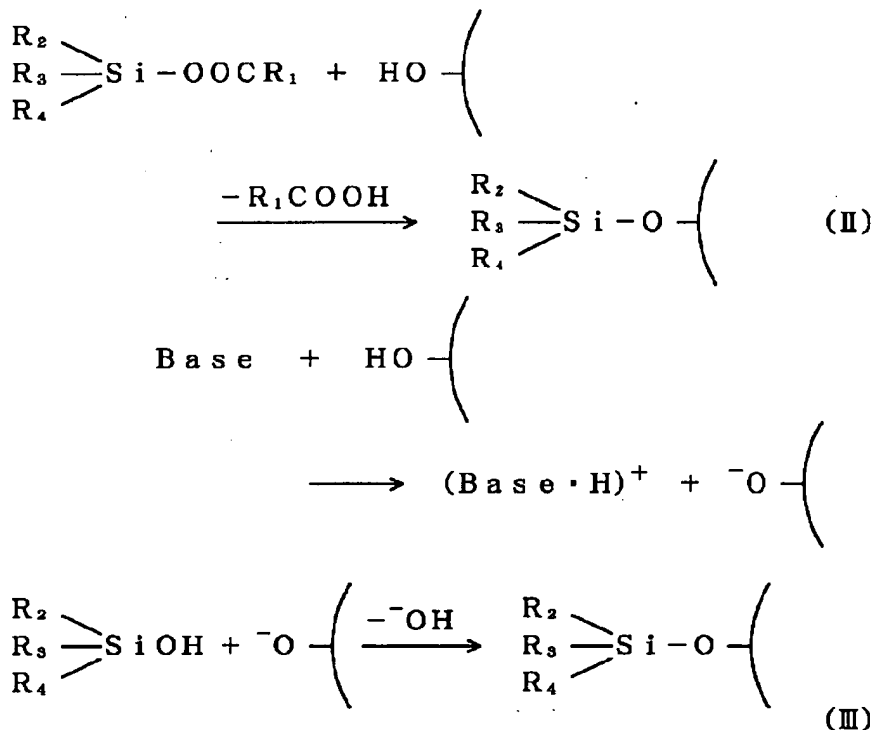
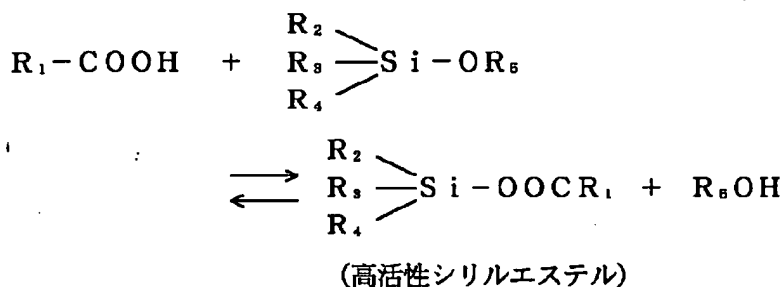
極めて有効であることを見出したのである。

【0031】まず、本発明1について説明する。

【0032】本発明1においては、シリコンオイル又はシリコンワニスで一次処理し凝集による合一粒子の発生を抑えた後に、残存する酸化チタン微粒子表面の親水性官能基をカップリング剤で化学結合により封鎖するために、凝集物がなくかつ均一に疎水化処理された酸化チタン微粒子が得られる。さらに、一般にアルコキシシランの反応性は低いために気相処理は高温下で行なわれるが、その際酸あるいは塩基の存在により疎水化処理が一層高い効率で進行することが見出された。

【0033】すなわち、酸性又は塩基性雰囲気下でカップリング処理を行なうことにより、①カップリング剤の加水分解速度が上昇し、②カップリング剤と酸との間で高活性な中間体であるシリルエステルが生成しカップリング反応が促進される(II式参照)、あるいは③親水性官能基が塩基により活性化され、カップリング反応が促進される(III式参照)、といった効果が得られ、疎水化反応が極めて効率的に行なわれたものと考えられる。

【0034】
【化4】



しかもカップリング処理後に溶剤除去工程が必要でなく、微粒子間の凝集が起りにくく、光透過率の高い酸化チタン微粒子を得ることができる。

【0035】したがって、本発明1においては、低粘性から高粘性まで非常に広い範囲でカップリング剤が選択でき帯電能、流動性付与の点で非常に有効である。

【0036】本発明1におけるカップリング剤は、一般式(I)においてnは4~12、好ましくは6~10、
mは1~3、好ましくは1~2が良い。

【0037】ここでカップリング剤の一般式におけるnが4より小さいと、処理は容易となるが、疎水性が十分に達成できない。またnが13より大きいと疎水性は十分になるが、酸化チタン粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下してしまう。

【0038】またmは3より大きいと反応性が低下して疎水化が十分に行われなくなってしまう。

【0039】シリコンオイルあるいはシリコンワニスの
処理量は酸化チタン100重量部に対して0.1~10 50

重量部、好ましくは１～７重量部であり、カップリング剤の処理量は、酸化チタン１００重量部に対して５～３０重量部とし、疎水化度を４０～８０％、好ましくは５０～８０％にすれば良い。

【0040】すなわち、疎水化度は40%より小さいと高温下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要で装置の複雑化となり、また疎水化度が80%を超えると酸化チタン自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として低温下でトナーがチャージアップしてしまう。

【0041】またその粒径は流動性付与の点から0.01~0.2 μ mが良い。粒径が0.2 μ mより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果としてトナー飛散、カブリが生じてしまう。また0.01 μ mより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい耐久性が逆に低下してしまう。この傾向は、本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

9

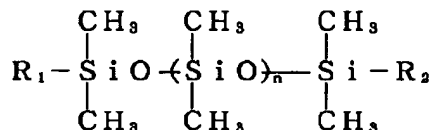
【0042】本発明1において用いることのできる酸又は塩基としては、シリコンオイル又はシリコンワニスおよびカップリング剤が熱分解しない温度領域において気化し得るものであればなんでもよく、特に酸においてはシリルエステルを形成するという点で有機酸が好ましい。具体的には、酸としては酢酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸およびそれらの誘導体などが挙げられる。塩基としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンおよびそれらの誘導体などが挙げられる。

【0043】本発明1において酸化チタンの処理方法としては、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒径となるように分散しながらシリコンオイルまたはシリコンワニスで処理した後、水浴媒の蒸留除去あるいは濾過により酸化チタンを取り出し、その後気相中でカップリング処理を行なう。このカップリング処理方法としては一般の乾式疎水化処理法を用いることができる。

【0044】例えば、酸又は塩基の存在下又は塩基の沸点よりも高い温度条件で酸化チタンを激しく攪拌し、カップリング剤をそのままあるいは適当な溶剤で希釈して一定の速度で滴下する。この場合、あらかじめ酸又は塩基とカップリング剤とを混合しておき、いっしょに滴下しても良い。

【0045】滴下終了後、しばらく温度を保ったまま攪拌を続け、カップリング処理は終了する。この方法以外に、酸化チタン、カップリング剤、酸又は塩基および水*

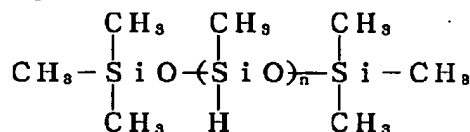
10



(R_1 , R_2 は CH_3 または OH を表わす。) で表されるジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

【0048】

【化5】

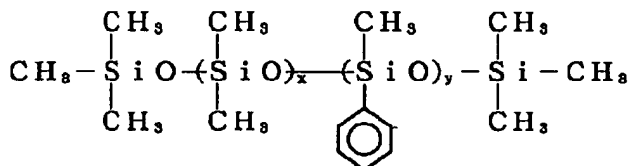


20

で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンタイプ、一般式

【0049】

【化7】



で表されるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、などが使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変性、カルボキシル変性、メルカプト変性、アルコール変性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0050】上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50~1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では揮発分が多く、処理効果が長続きしない。

【0051】また1000センチストークスを超えると、水系中で均一処理が難しくなり、処理効率が極端に悪化してしまう。

【0052】本発明1に用いられるシリコンワニスも、25℃における粘度が50~1000センチストークスであれば何ら構わない。

【0053】さらに本発明1においては、処理された酸化チタンが固型分濃度0.1%でエタノール溶媒に分散させた際の400nmの光長における光透過率が40%

50

* 蒸気とを高温に設定された流動層反応容器中に不活性ガスによって並流的に気送し、カップリング処理を行なう方法がある。

【0046】本発明1に用いられる、シリコンオイルとしては、特に制約はないが一般式

【0047】

【化5】

以上であることも一つの特徴である。

【0054】すなわち、本発明1の酸化チタンをフルカラートナーとして使用した場合、可視光における透過性が悪いと、OHPの投影像にかげりが生じ、鮮明なものが得られない。

【0055】尚本発明における透過率の測定は島津製作所製UV2200で行った。

【0056】次に、本発明2について説明する。

【0057】本発明2のトナーに含有される酸化チタンは、特定のカップリング剤を水系中で加水分解しながら処理した、平均粒径0.01~0.2μm、疎水化度40~80%の酸化チタンであり、本発明1同様に均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合合もなく、帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効である。

【0058】本発明2に係る酸化チタンのカップリング剤としては、本発明1の上記一般式(I)で表わされるカップリング剤が用いられる。但し、その処理量は、酸化チタン100重量部に対して1~50重量部、好まし

11

くは3~40重量部である。

【0059】また、本発明2に係る酸化チタンの諸特性（平均粒径、疎水化度、光透過率）は、本発明1の場合と同様である。

【0060】本発明2において、酸化チタンの処理方法としては、特に制約はないが、水系中で酸化チタンを機械的に一次粒子径となるように分散しながら、カップリング剤と加水分解させて処理する方法が効果的であり、溶剤を使用しない点でも好ましい。

【0061】トナーを重量平均粒径5~10 μ mと小粒径化した場合にも本発明（発明1及び2）の酸化チタンは好適である。トナーを小粒径化すると重量あたりの表面積が増大し、摺擦による過剰帯電を生じやすくなる。これに対して帯電を制御し、流動性を付与できる酸化チタン微粒子の効果は大きい。

【0062】本発明に係るトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

【0063】本発明に係るトナーとキャリアを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2~12重量%、好ましくは3~9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、10重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0064】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に*

12

*対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重量部である。

【0065】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは定着助剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、有機樹脂粒子等がある。

【0066】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0067】本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

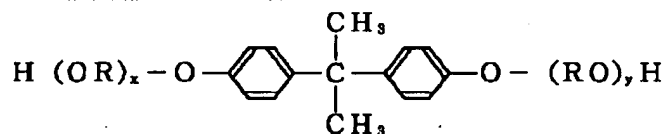
【0068】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0069】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強くと帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0070】特に、次式

【0071】

【化8】



（式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。）で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレ

イン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

【0072】本発明のトナーを用いてキャリアを使用する二成分現像剤とする場合には、キャリア表面の被覆樹

脂として電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸（又はそのエステル）単量体およびメタクリル酸（又はそのエステル）単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5〜70重量%とすることが好ましい。

【0073】本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー（アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー）などがあり、メタクリル酸エステルモノマー（メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー）などがある。

【0074】本発明に使用されるキャリア芯材（磁性粒子）としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。

【0075】次に本発明のトナーを使用して非磁性一成分現像を行なう場合の画像形成装置の一例を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。図1に、潜像保持体上に形成された静電像を現像する装置を示す。1は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。2は現像剤担持体であり、アルミニウムあるいはステンレス等からなる非磁性スリーブからなる。非磁性一成分カラートナーはホッパー3に貯蔵されており、供給ローラー4により現像剤担持体上へ供給される。なお供給ローラー4は現像後の現像剤担持体上のトナーのはぎ取りも行っている。現像剤担持体上に供給されたトナーは現像剤塗付ブレード5によって均一かつ薄層に塗付される。現像剤塗付ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、3〜250g/cm、好ましくは10〜120g/cmが有効である。当接圧力が3g/cmより小さい場合、トナーの均一塗付が困難になり、トナーの帯電量分布がブロードになり、カブリや飛散の原因となる。また当接圧力が250g/cmを超えると、トナーに大きな圧力がかかるため、トナーど

しくない。当接圧力を3〜250g/cmに調整することで小粒径トナー特有の凝集をほぐすことが可能になり、またトナーの帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。現像剤塗付ブレードは、所望の極性にトナーを帯電するに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0076】本発明においては、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が好適である。さらにポリアミド樹脂等でコートしても良い。また導電性ゴム等を使用すれば、トナーが過剰に帯電するのを防ぐことができ好ましい。

【0077】なお、本発明で提案した、ブレードにより現像剤担持体上にトナーを薄層コートする系においては、充分な画像濃度を得るために、現像剤担持体上のトナー層の厚さを現像剤担持体と潜像保持体との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが必要である。すなわち、図1に示すバイアス電源6により、現像剤担持体と潜像保持体間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像剤担持体上から潜像保持体上へのトナーの移動を容易にし、さらに良質の画像を得ることができる。

【0078】以下に本発明の測定法について述べる。

(1) トナー粒度測定：また、粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0079】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100〜150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1〜5ml加え、さらに測定試料を2〜20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバチャーとして100 μ mアバチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して2〜40 μ mの体積分布と個数分布とを算出した。それから本発明に係るところの、体積分布から求めた重量基準の重量平均径(D4)（各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする）、体積分布から求めた重量基準の粗粉量(16.0 μ m以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉個数(5.04 μ m以下)を求めた。

(2) 疎水化度測定：メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する酸化チタン微粉体の疎水化度を確かめる実験的試験である。

【0080】処理された酸化チタン微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノー

ル滴定試験”は次の如く行う。供試酸化チタン微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットから酸化チタンの全量が湿润されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は酸化チタン微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0081】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を詳細に説明する。なお、本文における部数はすべて重量部を表わす。

【0082】酸化チタンの製造例1～7は、実施例1～5及び比較例1～3に用いる酸化チタンを示す。

【0083】（酸化チタンの製造例1）親水性酸化チタン微粒子（粒径0.05 μ m、BET120m²/g）を水系中で混合攪拌しながら、処理剤として、25℃における粘度が500センチストークスのジメチルポリシロキサンを水系中に分散させエマルジョンとしたものを、固型分換算で酸化チタン微粒子の5部となるように、粒子が合一しないよう添加混合した後、乾燥、解砕し、疎水化度30%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率が50%の酸化チタン微粒子Aを得た。

【0084】（酸化チタンの製造例2）酸化チタンAを、マントルヒーターで150℃に加温した3つ口フラスコの一つに空の風せんをつけた中で攪拌し、酸化チ*

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を

縮合して得られたポリエステル樹脂

フタロシアニン顔料

ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して本発明の粒度分布となるように2～10 μ mを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0090】この粒子に酸化チタンB0.5%をヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは、重量平均径が8.4 μ mであった。

【0091】メチルメタクリレート75%、ブチルアクリレート25%からなる共重合体（重量平均分子量20万）を、重量平均粒径45 μ m、35 μ m以下4.2%、35～40 μ m9.5%、74 μ m以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを得、上記トナー5部に対してこのキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

*タン微粒子100部に対してn-C₈H₁₇Si(OCH₃)₂、20部および酢酸5部をメタノールで5倍に希釈したものを滴下ロートで上部より滴下し、滴下終了後1時間攪拌を続け放置冷却後、疎水化度65%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率57%の酸化チタンBを得た。

【0085】（酸化チタンの製造例3、4）製造例2において、カップリング剤としてn-C₈H₁₇Si(OCH₃)₂、20部および塩基としてメチルアミン5部を、またn-C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₂、20部および酢酸5部を使用して、それぞれ疎水化度58%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率63%の酸化チタンCを、疎水化度67%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率53%の酸化チタンDを得た。

【0086】（酸化チタンの製造例5）製造例1においてジメチルポリシロキサンを25部使用する以外は同様にして疎水化度55%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率40%の酸化チタンEを得た。

【0087】（酸化チタンの製造例6）製造例2において10部のシランカップリング剤を使用する以外は同様にして、疎水化度41%、平均粒径0.05 μ m、400nmにおける透過率64%の酸化チタンFを得た。

【0088】（酸化チタンの製造例7）製造例2において酢酸を使用せず、他は同様にして疎水化度46%、平均粒径0.24 μ m、400nmにおける透過率11%の酸化チタンGを得た。

【0089】実施例1

100部

4部

4部

【0092】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー500、キヤノン製）にて現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出しを行なった。得られた画像はマクベスRD918型でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行なった（以後の画像濃度測定方法も同様）。この画像濃度は1.48と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。またOHP投影像も鮮明でにごりのないものであった。以後更に10,000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.09と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下（20℃、10%RH）においても現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.44と高く、本発明により低温下での帯電制御に効果のあったことを示唆している。

【0093】また、高温高温下でも（30℃/80%）同様に現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.55と非常に安定で良好

な画像が得られた。

【0094】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0095】実施例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンCを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.50~1.56と若干高くなったものの良好な結果が得られた。

【0096】実施例3

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンDを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.38~1.44と若干低くなったが良好な結果が得られた。

【0097】実施例4

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)の現像器を図1に示すように改造し、キャリアを使用しない以外は実施例1と同様に3000枚の画出しを行ったところ、画像濃度は、

| | |
|-----------|-----------|
| 20℃/10%下で | 1.44~1.47 |
| 23℃/65%下で | 1.49~1.50 |
| 30℃/80%下で | 1.51~1.57 |

と良好な結果が得られた。

【0098】実施例5

酸化チタンFを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.55~1.68と高くなったものの良好な結果が得られた。

【0099】比較例1

実施例1の酸化チタンBのかわりに酸化チタンAを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.70と高くなり、カブリも若干認められた。

【0100】比較例2

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンEを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、30℃/80%下で1ヶ月の放置によって、画像濃度が1.75と高くなり、カブリ、トナー飛散が若干認められた。

【0101】比較例3

実施例1の酸化チタンBのかわりに、酸化チタンGを使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、流動性が低下し、中間色の再現性が低下するとともに、OHP投影像の鮮明さが悪化した。

【0102】実施例6

親水性酸化チタン微粒子(粒径0.05μm、BET120m²/g)を水系中で混合攪拌しながら、n-C₈H₁₇Si(OCH₃)₃を水系中に分散させエマルジョンとした処理剤を、酸化チタン微粒子に対して固型分で25重量%となるように粒子が合一しないように添加混合し、乾燥解砕して疎水化度70%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率55%の酸化チタンを

得た。

【0103】この酸化チタン1.0%を、実施例1で得た着色剤含有樹脂粒子にヘンシェルミキサーで混合し、シアントナーとした。このシアントナーは重量平均径が8.2μmであった。

【0104】このトナー5部に対して、実施例1で用いたキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

【0105】この現像剤を用いて実施例1と同様にして10 画出しを行なったところ、画像濃度は1.49と高く、カブリも全くない鮮明なものであった。またOHP投影像も鮮明でにがりのないものであった。以後更に10、000枚のコピーを行なったがその間の濃度変動は0.09と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。又低温低温下(20℃、10%RH)においても現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.45と高く、本発明により低温下での帯電制御に効果のあったことを示唆している。

20 【0106】また、高温高温下でも(30℃/80%)同様に現像コントラストを300Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度も1.53と非常に安定で良好な画像が得られた。

【0107】更に23℃/60%RH、20℃/10%、30℃/80%、の各環境に1カ月放置後の初期画像においても、全く異常は認められなかった。

【0108】実施例7

実施例6の酸化チタンのかわりに、n-C₈H₁₇-Si(OCH₃)₃で処理した酸化チタン(疎水化度60%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率60%)を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、30℃/80%下で画像濃度が1.55~1.60と若干高くなったものの良好な結果が得られた。

【0109】実施例8

実施例6の酸化チタンのかわりに、n-C₁₀H₂₁-Si(OCH₃)₃で処理した酸化チタン(疎水化度70%、平均粒径0.05μm、400nmにおける透過率45%)を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.38~1.45と若干低くなったが良好な結果が得られた。

【0110】実施例9

実施例6の酸化チタンのかわりに、n-C₈H₁₇-Si(OCH₃)₃で処理した酸化チタン(疎水化度75%、平均粒径0.055μm、400nmにおける透過率40%)を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.40~1.45とわずかに低下したものの良好な結果が得られた。

【0111】実施例10

市販のカラー複写機(カラーレーザーコピー500、キヤノン製)の現像器を図1に示す様に改造し、キャリア

を使用しない以外は実施例6と同様にして3000枚の
画出しを行なったところ、画像濃度は、

20℃/10%下で 1.46~1.53

23℃/65%下で 1.50~1.55

30℃/80%下で 1.52~1.58

と良好な結果が得られた。

【0112】比較例4

実施例6の酸化チタンのかわりに、 $n-C_3H_7-Si-(OCH_3)_3$ で処理した酸化チタン（疎水化度30%、平均粒径0.05 μm 、40nmにおける透過率50%）を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、30℃/80%で画像濃度が1.65~1.70と高くなりカブリも若干認められた。

【0113】比較例5

実施例6の酸化チタンのかわりに、 $n-C_{14}H_{29}-Si-(OCH_3)_3$ で処理した酸化チタン（疎水化度75%、平均粒径0.06 μm 、400nmにおける透過率35%）を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.30~1.40と低下し、ハイライトの再現性も若干低下し、OHP投影像も鮮明さが若干低下した。

【0114】比較例6

実施例6において、酸化チタンを使用しない以外は実施例6と同様にして行ったところ、流動性が不足し、大幅

な画質の低下を生じた。

【0115】比較例7

実施例6において、親水性酸化チタンを高温で焼結させ0.3 μm の親水性酸化チタンを得た後、処理を行った酸化チタン（疎水化度80%、平均粒径0.3 μm 、400nmにおける透過率50%）を使用する以外は実施例6と同様に行ったところ、流動性が低下し、画質の低下を生じた。また、OHP投影像も貧弱なものであった。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、酸化微粒子の改良、特に特定の構造を有するカップリング剤で処理した酸化チタンを使用することによって、種々の環境での帯電安定化が図れ、また良好な流動性を示し、高画質化が達成される。

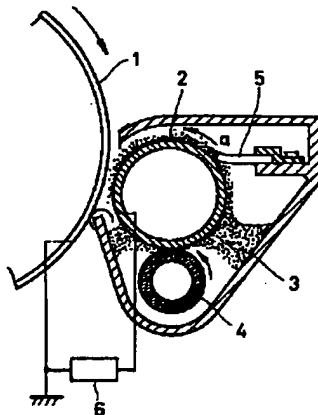
【図面の簡単な説明】

【図1】現像装置の一例を示した説明図である。

【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 2 現像剤担持体
- 3 ホッパー
- 4 供給ローラー
- 5 現像剤塗布ブレード
- 6 電源

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)